NHL-SCT-27

⑤ Int. Cl.⁵: C 03 B 5/193 C 03 B 5/225

C 03 B 5/027

(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Patentschrift ® DE 43 13 217 C 1



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen:

P 43 13 217.0-45

Anmeldetag:

22. 4.93

43 Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 1. 9.94



Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Jenaer Schmelztechnik Jodeit GmbH, 07745 Jena, DE

(74) Vertreter:

Lorenz, E.; Gossel, H., Dipl.-Ing.; Philipps, I., Dr.; Schäuble, P., Dr.; Jackermeier, S., Dr.; Zinnecker, A., Dipl.-Ing., Rechtsanwälte; Laufhütte, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.; Ingerl, R., Dr., Rechtsanw., 80538 München

(72) Erfinder:

Linz, Hans-Jürgen, Dr.-Ing., 99427 Weimar, DE; Haft, Rainer, Dr.rer.nat., 07743 Jena, DE; Philipp, Gerd, Dr.rer.nat., 07749 Jena, DE

56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> GB 21 69 891 A 23 31 052 US

US-Z: Glass Industry, March 1992, S. 27/28;

(54) Verfahren und Vorrichtung zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas, bei dem das Glas in einem Schmelzteil elektrisch erschmolzen wird. Um eine derartige vollelektrische Schmelze von Neutralglas ohne Qualitätsverlust des Neutralglases zu ermöglichen, wird das erschmolzene Glas in mindestens einer Bubblingzelle intensiv mit Gasblasen durchmischt, wobei zumindest ein Teil der Gasblasen aus in der mindestens einen Bubblingzelle angeordneten Düsen eingeblasen wird.

Ø Ljungman 24 P 1431 EP

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bisher ist es üblich, daß die wichtige Borosilikatglasgruppe der Neutralgläser in konventionellen Schmelzanlagen, die mit beispielsweise Gasbrennern beheizt werden, produziert werden. Bei Einsatz dieser konven- 10 tionellen Schmelzanlagen ergeben sich aber unter energieökonomischen Aspekten Nachteile. Darüber hinaus werden hier die Schmelzaggregate sehr stark belastet und es kommt zu einer starken Emission von Schadstoffen. Um diese Nachteile zu vermeiden, wäre es wün- 15 schenswert, die Neutralgläser mittels vollelektrisch beheizter Wannen zu schmelzen. Bislang waren jedoch alle diesbezüglichen Versuche erfolglos, da die mittels der vollelektrischen Schmelze erzielbaren Qualitätspa- wachstum führt zu deren verstärkten Austrag, wodurch rameter, wie die Blasigkeit, die Homogenität und die Reboilfestigkeit nicht den durch die konventionellen Schmelzverfahren vorgegebenen Qualitätsstandards für Neutralglas entsprachen.

. 50

Als einen der Hauptgründe für das bisherige Scheitern der bei Borosilikatglas vom Pyrextyp bewährten 25 Technologie der vollelektrischen Schmelze (VES-Technologie) nach dem sogenannten Cold-Top-Prinzip ist die Korrosion der Molybdänelektroden durch die oxidischen Läutermittel As₂O₃ bzw. Sb₂O₃, welche jedoch bei der konventionellen Neutralglasschmelze unver- 30 zichtbar sind. Die bei der vollelektrischen Schmelze von Pyrex-Glas erfolgreich praktizierte Kochsalzläuterung versagt im Fall von Neutralglas infolge veränderter glaschemischer Bedingungen. Diese äußern sich unter anderem in einer erhöhten Chloridlöslichkeit, welche 35 ihrerseits die Ursache für ein deutlich verschlechtertes Reboil-Verhalten sowie weitere nachteilige Erscheinungen beim Wiedererhitzen des Glases darstellen. Das Cold-Top-Schmelzprinzip verstärkt dieses spezifische Handicap des Neutralglases.

Aus der US 2,331,052 ist bereits ein Glasschmelzverfahren für konventionelle Schmelzanlagen, d. h. für mit Gasbrennern beheizte Schmelzanlagen, bekannt, in welchem über innerhalb einer Bubblingzelle angeordnete Düsen Gasblasen in das erschmolzene Glas eingeblasen 45 werden. Ein ähnliches Verfahren ist auch aus der GB 2 169 891 bekannt. Aus der Veröffentlichung Glas-Industrie, Heft März 1992, Seiten 27/28 ist es auch schon bekannt, daß mittels einer vollelektrischen Schmelze erschmolzenes Glas in einer Bubblingzelle mit Gasblasen 50 durchmischt wird, wobei zu mindest ein Teil der Gasblasen aus in einer Bubblingzelle angeordneten Düsen eingeblasen wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren an die Hand zu geben, mit dessen Hilfe man Neutralglas hoher 55 Düsen zu den Seitenwänden mindestens dem zweile-Qualität auf vollelektrischer Basis schmelzen kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem gattungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, daß die intensive Durchmischung mit Gasblasen in zwei Stufen erfolgt, wobei in einer ersten Bubblingzelle die eingebla- 60 senen Gasblasen aus N2, O2 oder Luft bestehen, die jeweils einen Anteil an Wasserdampf enthalten und wobei in einer zweiten Bubblingzelle Gasblasen aus trokkenem O2 eingeblasen werden. Hierdurch läßt sich ein hochwertiges Neutralglas auf vollelektrischem Wege 65 erzeugen. Insbesondere die Restanteile von Cl-, F- und OH- im Glas können hier günstig beeinflußt werden. Das aufgrund dieser Verfahrensführung erzeugte Neu-

tralglas ist von seiner Qualität her mit dem konventionell hergestellten Neutralglas durchaus vergleichbar, weist aber eine wesentlich niedrigere OH--Konzentration auf, worin ein Vorteil gegenüber dem konventionell 5' hergestellten Neutralglas besteht.

Die in der Bubblingzelle vorhandenen Blasen gehen zum einen aus den auf mechanischem Wege während der Bubblingbehandlung in die Schmelze eingezogenen Blasen hervor, die aus einem speziellen Bubblinggas sowie aus den die Ofenatmosphäre bildenden Gasen bestehen können. Es kann sich aber auch um Restblasen aus der Rauhschmelze handeln oder aus der Verdampfung des wahlweise als Läutermittel eingesetzten NaCl und dessen Reaktionsprodukts HCl.

Während des Mischprozesses diffundieren die in der Schmelze vorhandenen Restgase in diese Blasen hinein, sofern die entsprechenden Partialdrücke in den Blasen niedrig genug sind. Das daraufhin einsetzende Blaseneine deutliche Absenkung der in der Glasschmelze vorhandenen Gasgehalte durch "Ausspülen" erzielt wird.

Die zuvor ausgeführte Neutralglasvariante kann dadurch vorteilhaft ausgestaltet werden, daß in der zweiten Stufe des intensiven Durchmischens mit Gasblasen eine Gasatmosphäre aus trockenem Sauerstoff geschaffen wird.

Bei der Verfahrensführung mit zwei Bubblingzellen erfolgt die intensive Durchmischung mit Gasblasen in jeder der beiden getrennten Stufen vorteilhaft zwischen ca. 150 und ca. 200 Minuten.

Die Neutralglasschmelze besitzt beim intensiven Durchmischen mit Gasblasen in den mindestens zwei Bubblingzellen vorteilhaft eine Temperatur von ca. 1580 bis 1600°C.

Eine Vorrichtung zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas besteht vorteilhaft aus einem Schmelzteil, der über einen Durchlaßkanal mit einem weiteren Bassin verbunden ist, wobei das weitere Bassin aus zwei aneinandergereihten Bubblingzellen besteht, in deren Boden Düsen zum Einblasen von Gas angeordnet sind und an deren Wänden wassergekühlte Elektroden angeordnet sind.

Bei der vorgenannten Vorrichtung können die beiden Bubblingzellen im Bassinbereich ineinander übergehen, während sie im Oberofenbereich durch eine Trennwand voneinander getreint sind, so daß eine Trennung der über der Schmelze befindlichen Gasatmosphäre gewährleistet ist.

Die Düsen zum Einblasen des Gases können in einer kanalförmigen Bubblingzelle am Boden der Bubblingzelle entlang einer Längsachse angeordnet sein. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die in der Längsachse angeordneten Düsen in einem Abstand von 200 bis 300 mm angeordnet sind. In diesem Fall sollte der Abstand der chen Düsenabstand entsprechen. Unter diesen Beutsgungen herrscht zwischen den Düsen nur Aufwärtsstromung vor, woraus sich im Kanal eine starke Querkonvektion ergibt, die durch das Zusammenspiel der Düsen stabilisiert wird. Somit muß sich jedes in den Kanal einströmende Teilchen auf einer korkenzieherartigen Strömungsbahn durch diesen bewegen, wodurch sich die erforderlichen Mindestverweilzeiten auf optimale Weise realisieren lassen.

Die Beheizung der zwei Bubblingzellen erfolgt über paarweise angeordnete Blockelektroden.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist eine Mindestanzahl von 4 Rührstufen wünschenswert, um die Strömungsverhältnisse in den Bubblingzellen der geforderten Verweilzeitverteilungsfunktion anzupassen.

An die zwei Bubblingzellen kann sich ein Abstehteil zur Konditionierung des geläuterten und homogenisierten Glases anschließen, welcher zur gezielten Temperatureinstellung ebenfalls über Elektroden beheizt wird. Der Abstehteil kann eine vollständige Abdeckung aus Tauchsteinen umfassen, die mit der Schmelze in Berührung steht.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Aus-

führungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch eine vollelektrische Schmelzvorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und

Fig. 2 eine schematische Draufsicht.

Die in Fig. 1 dargestellte Schmelzvorrichtung 10 weist ein Schmelzteil 12 zur Erzeugung des Ausgangsglases auf, das eine nach dem bewährten Cold-Top-Prinzip arbeitende vollelektrische Wanne mit Mo-Vertikalelektroden 14 aufweist. In den Schmelzteil 12 wird die Gemengeeinlage in Pfeilrichtung a eingeführt, so daß diese in bekannter Weise als Gemengedecke 16 auf der Glasschmelze aufliegt.

Über einen Durchlaß 18 gelangt das noch unzureichend geläuterte und homogenisierte Rauhglas in die Bubblingzellen 20 und 22. Diese Bubblingzellen 20 und 22 ermöglichen verschiedene Bubblingbehandlungsregimes. Die Beheizung der Bubblingzellen 20 und 22 kann über paarweise angeordnete Blockelektroden 24 30

erfolgen.

In den Bubblingzellen sind Bubblingdüsen 26 mittig entlang der Längsachse der Bubblingzellen angeordnet. Die Düser sind dabei entlang eines Abstandes von 200 bis 300 mm angeordnet. Ihre Anzahl richtet sich nach 35 der Anlagengroße. Die Breite der Bubblingzellen 20 bzw. 22 betragt mindestens das zweifache des zuvor angegebenen Abstandes zwischen den einzelnen Düsen 26. Die Realisierung der beiden Bubblingzellen 20 und 22 ist gemäß Resultaten einer mathematischen Modellierung unter speziellen Bedingungen auch in einem Bassin ohne strenge Abtrennung möglich. Allerdings muß im Oberoienbereich eine Trennwand 28 eingezogen werden, um ir. der zweiten Bubblingzelle 22 eine separate Gasatmosphäre 30 vorzugsweise aus trockenem Sau- 45 erstoff zu gewährleisten. Die paarweise angeordneten Blockelektroden 24 zum Beheizen der Bubblingzellen 20 und 22 bestehen ebenfalls aus Molybdan, wobei sie wassergekühlt sind und in den Bassinseitenwänden angeordnet sind, wie insbesondere der Fig. 2 zu entneh- 50 men ist. Die Anzahl der vorzusehenden Blockelektroden richtet sich nach der Länge der Bubblingzellen 20 und 22. Das nach entsprechender Bubblingbehandlung geläuterte und homogenisierte Glas gelangt zur Konditionierung in den sich an der Bubblingzelle 22 anschlie- 55 Benden Abstehteil 32, welcher zur gezielten Temperatureinstellung über Mo-Elektroden 34 beheizt wird. Wichtig ist es, daß der Abstehteil mittels Tauchsteinen 36 abgedeckt wird, um eine weitere Beeinflussung durch die Ofenatmosphäre auszuschließen.

Das entsprechend der vorgesehenen Weiterverarbeitung konditionierte Glas verläßt den Abstehteil 32 über den Austrag 38.

Für eine angenommene Schmelzleistung von 8 t/d läßt sich eine entsprechend dem vorliegenden Ausführungsbeispiel konstruierte Schmelzanlage mit ausschließlich vollelektrischer Beheizung ein Gesamtenergiebedarf von 680 bis 700 kW errechnen, aus welchem

ein spezifischer Energieverbrauch von etwa 2,1 kWh/kg resultiert. Verglichen mit den derzeit für Neutralglas nötigen Energieaufwendungen bei brennstoffbeheizten Aggregaten von 6 bis 8 kWh/kg zeigt bereits dieser Unterschied den Vorteil des Verfahrens. Darüber hinaus sind mit dem hier beschriebenen Verfahren und mit der hier beschriebenen Vorrichtung wesentliche Einsparungen möglich, die durch die Cold-Top-VES auf dem Gebiet der Schadstoffemissionssenkung gegenüber anderen Schmelzaggregaten nachweisbar erreicht werden

Patentansprüche

1. Verfahren zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas, bei dem das Glas in einem Schmelzteil elektrisch erschmolzen wird, wobei das erschmolzene Glas in zwei Bubblingzellen intensiv mit Gasblasen durchmischt wird und wobei zumindest ein Teil der Gasblasen aus in den zwei Bubblingzellen angeordneten Düsen eingeblasen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die intensive Durchmischung mit Gasblasen in zwei Stufen erfolgt, wobei in der ersten Bubblingzelle die eingeblasenen Gasblasen aus N2, O2 oder Luft bestehen, die jeweils einen Anteil an Wasserdampf enthalten und wobei in der zweiten Bubblingzelle Gasblasen aus trockenem O2 eingeblasen werden.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe des intensiven Durchmischens mit Gasblasen eine Gasatmosphäre aus trockenem Sauerstoff geschaffen wird.

 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die intensive Durchmischung mit Gasblasen in jeder der beiden getrennten Stufen zwischen 150 und 200 Minuten beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralglasschmelze beim intensiven Durchmischen mit Gasblasen in der Bubblingzellen eine Temperatur von 1580 bis 1600°C besitzt.

5. Vorrichtung zur vollelektrischen Schmelze von Neutralglas mit einem Schmelzteil, der über einen Durchlaßkanal mit einem weiteren Bassin verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Bassin aus zwei aneinandergereihten Bubblingzellen besteht, in deren Boden Düsen zum Einblasen von Gas angeordnet sind und an deren Wänden wassergekühlte Elektroden angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Bubblingzellen im Bassinbereich ineinander übergehen, während sie im Oberofenbereich durch eine Trennwand voneinander getrennt sind, so daß eine Trennung der über der Schmelze befindlichen Gasatmosphäre gewährleistet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen zum Einblasen des Gases in den Bubblingzellen am Boden der Bubblingzellen entlang einer Längsachse angeordnet sind

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Längsachse angeordneten Düsen in einem Abstand von 200 bis 300 mm angeordnet sind.

 Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung der Bubblingzellen über paarweise angeordnete Blockelek-

troden erfolgt.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5-9, dadurch gekennzeichnet, daß den Bubblingzellen ein Abstehteil zur Konditionierung des geläuterten und homogenisierten Glases nachgeordnet ist, welcher zur gezielten Temperatureinstellung über Elektroden beheizt wird.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstehteil eine vollständige Abdeckung aus Tauchsteinen umfaßt, die mit der 10 Schmelze in Berührung steht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.5:

DE 43 43 217 E1 C 03 B 5/193





